

0-792758

На правах рукописи



Ионова Елена Ивановна

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ  
ПИРОЛИЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Казань 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГБОУ ВПО «НИ ТПУ»)

Научный руководитель: Бондалетов Владимир Григорьевич  
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: Кутырев Геннадий Андреевич  
доктор химических наук, профессор  
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный  
исследовательский технологический университет»

Романов Геннадий Васильевич  
доктор химических наук, профессор, член-  
корреспондент АН РТ, заведующий лабора-  
торией химии и геохимии нефти Института  
органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова Казанского научного  
центра РАН

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Тверской государственный  
технический университет», г. Тверь

Защита диссертации состоится «29» февраля 2012 г. в 12<sup>00</sup> часов  
на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО  
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»  
по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке  
Казанского национального исследовательского технологического  
университета

Автореферат разослан «20» сентября 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

*Черешова*

Б. И. П. И. И.  
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000665038

**Актуальность темы.** В условиях экономии природных ресурсов и необходимости увеличения эффективности их использования все большее внимание уделяется отходам нефтеперерабатывающих предприятий, использование которых снижает себестоимость основной продукции и увеличивает товарный ассортимент предприятия. Из побочных продуктов производства низших олефинов (этилена и пропилена), образующихся в процессе пиролиза различного углеводородного сырья, получают нефтеполимерные смолы, которые нашли применение в изготовлении резиновых смесей, бумаги и клеев, древесноволокнистых плит, адсорбентов, депрессорных присадок, формовочных материалов для производства металлических отливок, лакокрасочных материалов.

Процесс получения нефтеполимерных смол (НПС) радикальной полимеризацией, имеющий ряд серьезных недостатков, получил в нашей стране широкое распространение. За рубежом большинство НПС получают методом катионной полимеризации, достоинствами которой являются проведение процесса при низких температурах и атмосферном давлении, высокие скорости процесса и более высокая конверсия мономеров. Однако олигомеры, полученные под действием  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{TiCl}_4$ , имеют неудовлетворительные свойства, такие как высокий цвет, хрупкость. Кроме того, ввиду сложности и многокомпонентности состава жидких продуктов пиролиза, технология получения НПС катионной полимеризацией находится на таком этапе своего развития, который не позволяет использовать оптимальные технологические параметры ее осуществления. Кинетика и термодинамика этого процесса, определяющие основные параметры получения НПС катионной полимеризацией под действием каталитических систем на основе галогенидов металлов и алюминийорганических соединений, изучена недостаточно. Поэтому актуальным и важным является исследование поведения непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза в процессе олигомеризации путем изучения основных закономерностей гомо-, со- и терполимеризации индивидуальных непредельных компонентов под действием каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ .

**Цель исследования.** Установить закономерности протекания реакции олигомеризации непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза, определить влияние состава сырья на свойства получаемых олигомерных продуктов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести оценку активности мономеров, составляющих основу фракции  $\text{C}_9$  жидких продуктов пиролиза, в процессе гомополимеризации под действием  $\text{TiCl}_4$  и каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ .
2. Выявить связь реакционной способности непредельных компонентов фракции  $\text{C}_9$  в реакции полимеризации под действием каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$  с их строением.

3. Определить относительную активность мономеров в со- и терполимеризации под действием каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ .

4. Провести анализ влияния индивидуальных компонентов фракции  $\text{C}_9$ , на свойства получаемых олигомерных продуктов.

#### Научная новизна.

На основании оценки скорости полимеризации мономеров, составляющих основу фракции  $\text{C}_9$  жидких продуктов пиролиза, под действием каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$  (растворитель – толуол), установлено, что процесс протекает по катионному механизму, и активность мономеров снижается в ряду винилтолуол >  $\alpha$ -метилстирол > стирол > дициклопентадиен > инден.

Выявлена зависимость между параметрами реакционной способности мономеров (такими как константа скорости роста цепи, энтальпия и энергия активации полимеризации) и электронной плотностью на  $\beta$ -атоме углерода двойной связи, оцениваемой по химическому сдвигу соответствующих протонов в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах. На основании выявленной зависимости получены корреляционные уравнения, позволяющие для широкого ряда винильных мономеров, имеющих электронодонорные заместители у двойной связи, до проведения экспериментальных исследований оценить значения параметров их реакционной способности под действием как  $\text{TiCl}_4$ , так и каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ .

Показано, что свойства получаемых продуктов, такие как температура плавления, неопределенность, цвет и молекулярная масса, непосредственно зависят от состава сырья и, в первую очередь, от содержания в нем дициклопентадиена. Так, при содержании в смеси неопределенных компонентов жидких продуктов пиролиза более 35 % дициклопентадиена образуются малорастворимые, легкоокисляющиеся сшитые олигомерные продукты, обладающие большим цветом.

#### Практическая ценность.

Найденные значения наблюдаемых констант скорости процесса со- и терполимеризации и результаты ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии образцов могут быть использованы для оценки состава со- и терполимеров. Показано, что данный подход, основанный на результатах  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, можно использовать и для определения состава нефтеполимерных смол.

Установленные корреляционные зависимости между параметрами реакционной способности мономеров (такими как константа скорости роста цепи, энтальпия и энергия активации полимеризации) и электронной плотностью на  $\beta$ -атоме углерода двойной связи, оцениваемой по химическому сдвигу соответствующих протонов в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах, могут быть использованы в дальнейшем для выбора оптимальных времени и температуры проведения процесса получения нефтеполимерных смол на предприятиях нефтехимической промышленности.

Выведена обобщенная зависимость молекулярной массы получаемых смол от объемной доли осадителя при турбидиметрическом титровании. Про-

веденная калибровка позволяет использовать экспресс-метод турбидиметрии для определения молекулярной массы нефтеполимерных смол.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы были представлены на X, XI Международных научно-практических конференциях «Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты» (Кемерово, 2007, 2008), VII–XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007–2010), Международной научно-практической конференции в рамках VII конгресса нефтегазопромышленников России «Нефтегазопереработка и нефтехимия» (Уфа, 2007), Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка» (Уфа, 2009, 2011), Международной научно-практической конференции «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте» (Одесса, 2008, 2010), Международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований» (Одесса, 2009, 2011), IV Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технология и экология в третьем тысячелетии» (Томск, 2009), Международной научно-практической конференции молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений» (Томск, 2010), IV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Полимер-2010: Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем» (Бийск, 2010), XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2010), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы органической химии» (Казань, 2010), I Международной Российско-Казахстанской конференции «Химия и химическая технология» (Томск, 2011).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 30 печатных работ, в том числе 11 статей в журналах, рекомендованных для размещения материалов диссертаций.

**Благодарность.** Соискатель благодарит канд. хим. наук, доцента Национального исследовательского Томского политехнического университета Ляпкова Алексея Алексеевича за активное участие в планировании и обсуждении работы.

**Объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Содержание работы изложено на 120 страницах машинописного текста, включает 35 таблиц, 48 рисунков. Список используемой литературы содержит 159 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** кратко сформулирована актуальность, цель, задачи исследования и научная новизна работы.

**В первой главе** обобщены литературные данные по результатам исследований закономерностей катионной полимеризации, а также со- и терполи-

меризации основных мономеров, входящих в состав фракций жидких продуктов пиролиза. Приведен анализ промышленных способов получения нефтеполимерных смол, их достоинства и недостатки. Рассмотрены основные направления применения НПС в зависимости от их свойств.

Во второй главе представлены методы и методики исследований, применяемые в данной работе. Состав фракций жидких продуктов пиролиза определяли газожидкостной хроматографией, а полученных олигомеров – методами  $^1\text{H}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии. Исследование процесса олигомеризации проводили термометрическим методом. Физико-химические свойства нефтеполимерных смол и покрытий на их основе определяли с помощью методов, предписываемых ГОСТ.

В третьей главе изложены результаты кинетических исследований го-мо-, со- и терполимеризации основных мономеров, входящих в состав фракций жидких продуктов пиролиза. Представлены доказательства катионного процесса олигомеризации непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза под действием каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$ . Установлена связь реакционной способности мономеров с электронной плотностью на  $\beta$ -атоме углерода двойной связи. Получены корреляционные уравнения, позволяющие определить энтальпию полимеризации, энергию активации реакционного процесса, а также оценить до проведения экспериментальных исследований значение константы роста цепи полимеризации винильных мономеров, имеющих электронодонорные заместители у двойной связи, под действием как  $\text{TiCl}_4$ , так и каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$  и, тем самым, обосновать условия проведения процесса.

Исследован процесс со- и терполимеризации индивидуальных мономеров, входящих в состав жидких продуктов пиролиза. Показано, что определяющее влияние на состав образующихся со- и терполимеров оказывает содержание в исходной смеси дициклопентадиена, который способен к образованию чередующихся звеньев в сополимерах как с инденом так и со стиролом.

В четвертой главе представлены результаты определения молекулярно-массовых характеристик полученных полимеров и НПС по данным турбидиметрического титрования. Найдено уравнение, позволяющее использовать данные экспресс-метода турбидиметрии как для качественной оценки молекулярно-массового распределения, так и для расчета молекулярных масс полученных полимеров, сополимеров и НПС. Представлены результаты определения состава полученных терполимеров и НПС по данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Установлена зависимость свойств нефтеполимерных смол, таких как температура плавления, непредельность, цвет и молекулярная масса, от состава исходного сырья. Найдено, что определяющее влияние на свойства образующихся нефтеполимерных смол оказывает содержание в сырье дициклопентадиена. При содержании в смеси непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза более 35 % дициклопентадиена образуются малорастворимые, легкоокисляющиеся сшитые олигомерные продукты.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

### 1. Исследование активности непредельных компонентов фракции $C_9$ жидких продуктов пиролиза в зависимости от их строения и электронной плотности на $\beta$ -атоме углерода двойной связи

Непредельные соединения, входящие в состав фракции  $C_9$ , относятся к различным классам соединений – ароматическим (замещенные стиролы, инден) и циклоалкадиеновым (дициклопентадиен и его гомологи) углеводородам.

На рис. 1 приведены зависимости наблюдаемой константы олигомеризации непредельных компонентов, входящих во фракцию  $C_9$ , в растворе толуола от начальной концентрации  $TiCl_4$  (а) и каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$  мольного состава 1 : 1 (б), а в таблице 1 – константы роста цепи для каждого мономера.

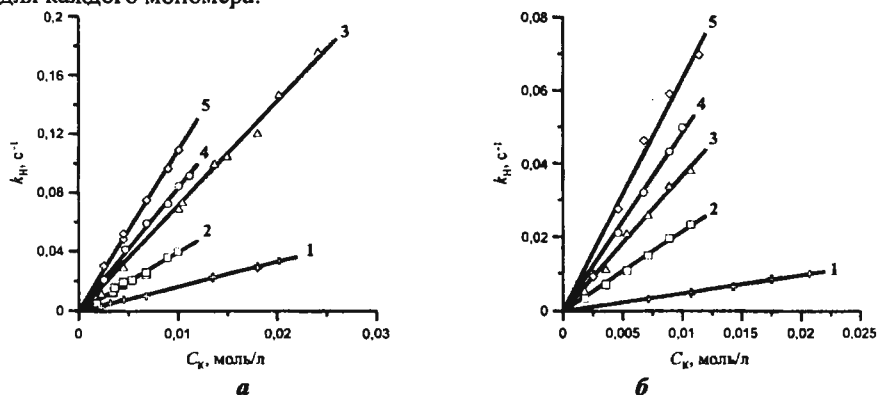


Рис. 1. Зависимости наблюдаемой константы олигомеризации от начальной концентрации  $TiCl_4$  (а) и каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$  (б): 1 – инден, 2 – дициклопентадиен; 3 – стирол; 4 –  $\alpha$ -метилстирол; 5 – винилтолуол

Табл. 1. Константы роста цепи ( $k_p$ , л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ ) непредельных компонентов фракции  $C_9$  под действием  $TiCl_4$  и  $Et_2AlCl-TiCl_4$  в растворе (толуол)

Компоненты фракции $C_9$	Каталитическая система	
	$TiCl_4$	$Et_2AlCl - TiCl_4$
Винилтолуол	$10,90 \pm 0,30$	$6,30 \pm 0,70$
$\alpha$ -Метилстирол	$8,30 \pm 0,20$	$4,80 \pm 0,30$
Стирол	$7,10 \pm 0,20$	$3,70 \pm 0,20$
Дициклопентадиен	$4,00 \pm 0,20$	$2,14 \pm 0,04$
Инден	$1,64 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,01$

Ряд активности мономеров в процессе олигомеризации под действием каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$  (винилтолуол >  $\alpha$ -метилстирол > стирол > дициклопентадиен > инден) совпадает с таковым в процессе их олиго-

меризации под действием  $TiCl_4$ , что указывает на единый катионный механизм реакции.

Наличие электронодонорного заместителя как у двойной связи ( $\alpha$ -метилстирол), так и в бензольном кольце (винилтолуол) приводит к росту активности мономера в катионной полимеризации по сравнению с незамененным стиролом. У гомологов стирола этот факт объясняется тем, что донорные заместители в  $\alpha$ -положении двойной связи способствуют формированию частичного отрицательного заряда на  $\beta$ -атоме углерода, который вследствие этого, становится более активным в процессе катионной полимеризации. Наличие двух заместителей при двойной связи в индене делает реакционный центр менее полярным и стерически менее доступным, что приводит к резкому падению активности этого мономера в катионной полимеризации.

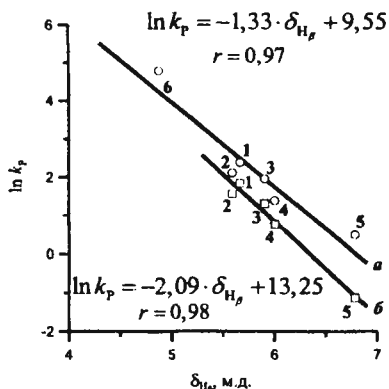


Рис. 2. Зависимость  $\ln k_p$  от  $\delta_{H\beta}$ :  
 а — полимеризация под действием  $TiCl_4$ ; б — полимеризация под действием  $Et_2AlCl-TiCl_4$ ; 1 — винилтолуол, 2 —  $\alpha$ -метилстирол, 3 — стирол, 4 — дициклопентадиен, 5 — инден, 6 — 9-винилкарбазол

При использовании каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$  константа роста олигомерной цепи меньше, чем при олигомеризации под действием  $TiCl_4$ , что связано со снижением активности каталитического центра при обменном взаимодействии  $TiCl_4$  с  $Et_2AlCl$ .

Реакционную способность мономеров можно оценить графически, построив зависимость  $\ln k_p$  от химического сдвига протона при  $\beta$ -атоме углерода двойной связи мономера в  $^1H$  ЯМР-спектрах (рис. 2). Значения химических сдвигов протона на  $\beta$ -атоме углерода двойной связи мономеров в  $^1H$  ЯМР-спектрах выбраны в качестве меры реакционной способности мономеров, поскольку связаны линейной зависимостью с расчетными значениями зарядовых характеристик соответствующих карбониевых ионов.

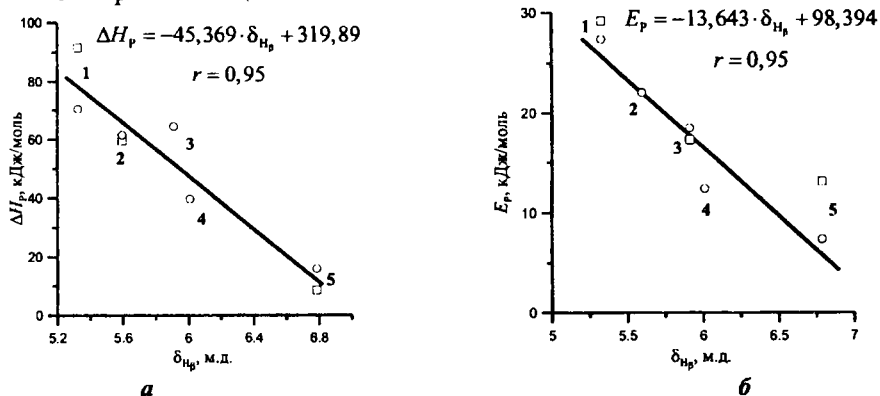
Аналогичным образом с химическим сдвигом протона при  $\beta$ -атоме углерода связаны и термодинамические характеристики полимеризации этих мономеров под действием  $TiCl_4$  (рис. 3, а) и  $Et_2AlCl-TiCl_4$  мольного состава 1 : 1 (рис. 3, б).

Из общей зависимости несколько выпадает значение  $\Delta H_p$  для стирола, по-видимому, вследствие нерегулярного присоединения мономера к растущей цепи по типу «голова к хвосту».

Наличие заместителей в  $\alpha$ -метилстироле и винилтолуоле ориентирует присоединение молекул мономера по типу «голова к хвосту», что несколько снижает теплоту полимеризации в этом случае. В целом энергетические параметры олигомеризации мономеров мало зависят от типа каталитической



системы, однако все же при олигомеризации под действием  $\text{TiCl}_4$ , по сравнению с  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ , теплота полимеризации несколько выше, что, вероятно, связано с образованием более коротких и, следовательно, менее пространственно напряженных цепей.



**Рис. 3.** Зависимость теплоты полимеризации ( $\Delta H_p$ ) (а) и общей энергии активации ( $E_p$ ) (б) от химического сдвига протона при  $\beta$ -атоме углерода двойной связи мономеров:  $\square$  – под действием  $\text{TiCl}_4$ ,  $\circ$  – под действием каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ ; 1 – винилтолуол, 2 –  $\alpha$ -метилстирол, 3 – стирол, 4 – дициклопентадиен, 5 – инден

Таким образом, из графиков, представленных на рис. 2 и 3, следует, что активность мономеров в процессе олигомеризации под действием каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ , эффективно контролируется зарядом на  $\beta$ -атоме углерода двойной связи мономеров, и коррелирует с химическим сдвигом протона при этом атоме в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре, что также согласуется с катионным механизмом протекания процесса. Некоторые параметры реакционной способности мономеров, такие, как константа роста цепи, энергия активации и тепловой эффект олигомеризации, можно определить, воспользовавшись корреляционными соотношениями на основе химических сдвигов протонов в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах винильных соединений, имеющих электронодонорные заместители при двойной связи. Главная ценность этих корреляций состоит в том, что они позволяют до проведения экспериментальных исследований оценить значение константы роста цепи, энергию активации и тепловой эффект олигомеризации, и, тем самым, обосновать выбор условий проведения процесса.

## 2. Активность непредельных компонентов фракции С<sub>9</sub> жидких продуктов пиролиза в со- и терполимеризации

Для оценки активности различных непредельных компонентов фракции С<sub>9</sub> по отношению друг к другу в процессе олигомеризации изучали сополимеризацию и терполимеризацию индивидуальных мономеров, входящих в ее состав.

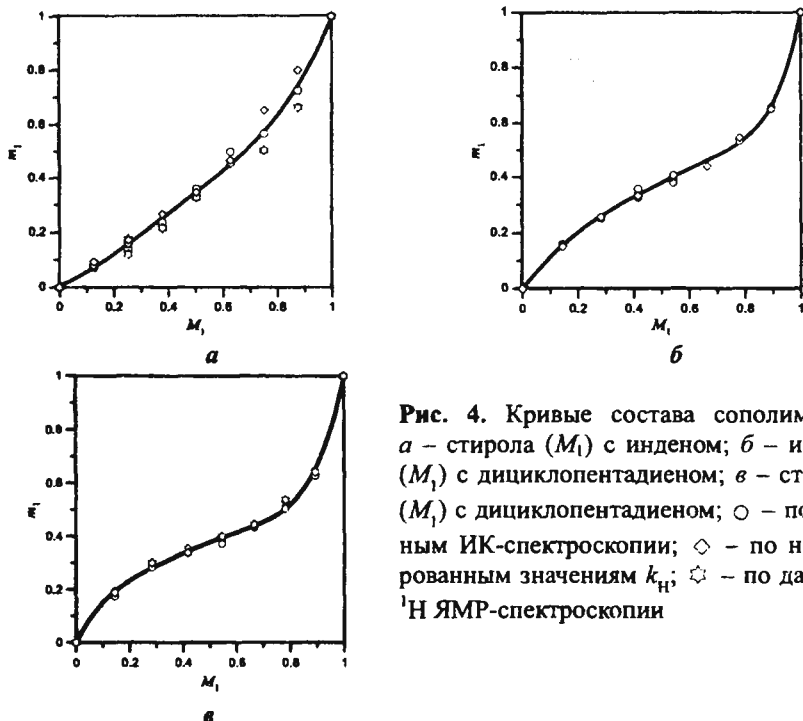


Рис. 4. Кривые состава сополимеров: *a* – стирола ( $M_1$ ) с инденом; *б* – индена ( $M_1$ ) с дициклопентадиеном; *в* – стирола ( $M_1$ ) с дициклопентадиеном; ○ – по данным ИК-спектроскопии; ◇ – по нормированным значениям  $k_H$ ; ☆ – по данным  $^1H$  ЯМР-спектроскопии

Экспериментальные исследования сополимеризации стирола, индена и дициклопентадиена позволили определить относительную активность этих мономеров. Состав сополимеров при этом определяли на основе кинетического анализа (по нормированным значениям наблюдаемых констант скорости сополимеризации относительно значения константы брутто-скорости гомополимеризации одного из мономеров), а также методами ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектроскопии. В случае сополимеризации стирола с инденом в растворе в толуоле под действием каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$ , образуется статистический сополимер, обогащенный звеньями индена (рис. 4, *a*), даже при низком его содержании в смеси.

При сополимеризации дициклопентадиена как со стиролом, так и с инденом, наряду с образованием статистических фрагментов расположения мономерных звеньев в основной цепи, наблюдается также образование звеньев чередующейся структуры (рис. 4, *б* и *в*).

По кривым состава сополимеров методами Файнемана-Росса, Келена-Тюдеша и Езриелева-Брохиной-Роскина рассчитали константы сополимеризации изученных систем под действием каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$ , значения которых приведены в таблице 2.

Произведение констант подтверждает образование статистического сополимера при сополимеризации стирола с инденом ( $r_1 \cdot r_2 \approx 1$ ). При сополиме-

ризации дициклопентадиена как со стиролом, так и с инденом наблюдается тенденция к чередованию ( $r_1 \cdot r_2 < 1$ ).

Табл. 2. Константы сополимеризации мономеров под действием каталитической системы  $\text{Et}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_4$

Мономер	Метод определения				$r_1 \cdot r_2$
	Файнемана-Росса правый	Файнемана-Росса левый	Келена-Тюдеша	Езриелева-Брохиной-Роскина	
Сополимеризация стирола с инденом					
Стирол ( $r_1$ )	0,49±0,04	0,50±0,20	0,52±0,06	0,51±0,07	≈1
Инден ( $r_2$ )	1,80±0,20	1,90±0,10	1,90±0,10	1,90±0,10	
Сополимеризация индена с дициклопентадиеном					
Инден ( $r_1$ )	0,13±0,01	0,09±0,06	0,12±0,02	0,12±0,02	<< 1
Дициклопентадиен ( $r_2$ )	0,84±0,09	0,77±0,02	0,80±0,06	0,79±0,04	
Сополимеризация стирола с дициклопентадиеном					
Стирол ( $r_1$ )	0,11±0,01	0	0,06±0,02	0,08±0,02	<< 1
Дициклопентадиен ( $r_2$ )	0,80±0,20	0,57±0,03	0,65±0,07	0,61±0,06	

Проведение сополимеризации в адиабатическом реакторе позволило определить тепловыделение в этом процессе (рис. 5). Тепловыделение в

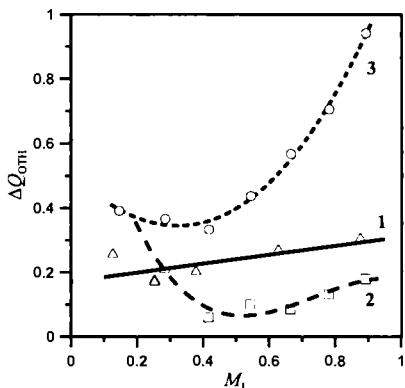


Рис. 5. Тепловыделение при сополимеризации: 1 — стирол ( $M_1$ ) с инденом, 2 — инден ( $M_1$ ) с дициклопентадиеном, 3 — стирол ( $M_1$ ) с дициклопентадиеном

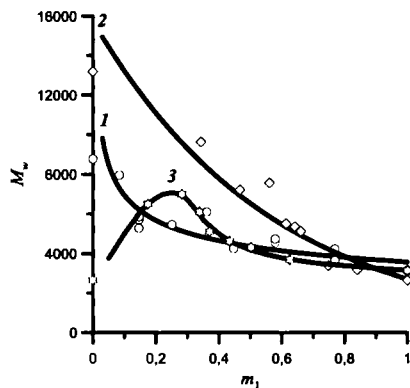


Рис. 6. Зависимость среднечисловой молекулярной массы от состава сополимеров: 1 — стирола ( $M_1$ ) с инденом, 2 — индена ( $M_1$ ) с дициклопентадиеном, 3 — стирола ( $M_1$ ) с дициклопентадиеном

процессе сополимеризации стирола с инденом монотонно возрастает с увеличением содержания стирола в исходной смеси, что подтверждает образование статистического сополимера. Напротив, при сополимеризации дициклопентадиена как с инденом, так и со стиролом тепловыделение

характеризуется минимумом в точке образования сополимера азеотропного состава.

Зависимость молекулярной массы полученных сополимеров индена со стиролом и дициклопентадиеном от их состава показывает монотонное снижение молекулярных масс с увеличением содержания в сополимерах как стирола (рис. 6, кривая 1), так и дициклопентадиена (рис. 6, кривая 2).

Согласно полученным данным наличие диенового мономера (дициклопентадиена) в исходной смеси мономеров приводит к получению сополимеров, обогащенных чередующимися структурами. Особенно четко эта тенденция прослеживается при сополимеризации стирола с дициклопентадиеном, для которого в точке образования сополимера азеотропного состава наблюдаются экстремумы на кривых зависимости тепловыделения (рис. 5, кривая 3) и молекулярных масс (рис. 6, кривая 3) от содержания в сополимере дициклопента-диена.

Результаты, полученные при терполимеризации изучаемых мономеров, подтвердили результаты сополимеризации – при определенных соотношениях исходных мономеров в смеси наблюдается резкое снижение  $k_H$  и тепловыделения в системе (рис. 7).

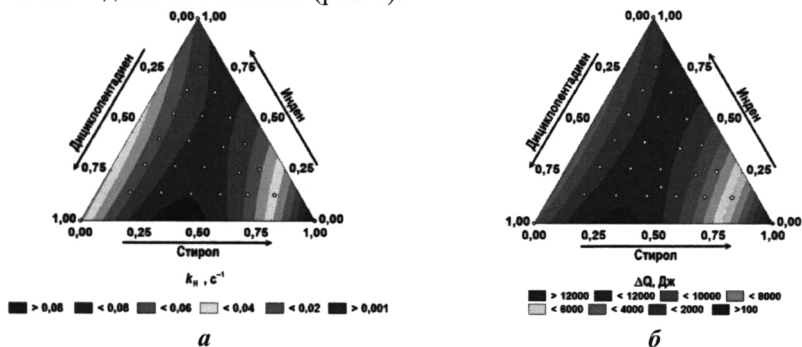


Рис. 7. Зависимость  $k_H$  (а) и тепловыделения (б) при терполимеризации от состава исходной смеси дициклопентадиена, стирола и индена (мол.доли)

Учитывая относительную активность дициклопентадиена, стирола и индена в катионной сополимеризации под действием каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$  (табл. 2), можно предположить предпочтительное влияние содержания дициклопентадиена в исходной смеси мономеров на состав образующихся терполимеров.

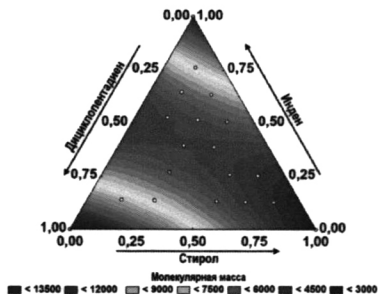
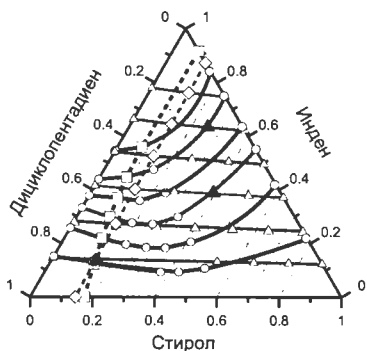


Рис. 8. Зависимость  $M_n$  терполимеров от состава исходной смеси мономеров (мол.доли)



**Рис. 9.** Зависимость «мгновенного» состава терполимера от состава исходной мономерной смеси (мол.доли) при постоянном содержании индена (—) и стирола (---)

пентадиена приводит к изменению этого параметра с выраженным экстремумом.

Благодаря найденным значениям констант сополимеризации основных мономеров, входящих в состав фракции  $C_9$  (стирол, дициклопентадиен и инден), был определен «мгновенный» состав терполимеров этих смесей (рис. 9). Причем расчет «мгновенного» состава терполимера по константам сополимеризации этих мономеров показал, что при определенных соотношениях исходных мономеров в смеси образуются терполимеры азеотропного состава, для которых наблюдаются экстремальные изменения кинетических и тепловых характеристик (в нашем случае несколько экспериментальных точек, отмеченные красным треугольником, совпали с точками азеотропа).

### 3. Изменение состава сырья как способ управления свойствами олигомерных продуктов

Анализ ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров показал, что продукты олигомеризации фракции  $C_9$  (нефтеполимерные смолы) близки по составу с сополимерами и терполимерами стирола, дициклопентадиена и индена. В ИК-спектрах особенно показательна в этом смысле область длин волн  $690\ldots 800\text{ см}^{-1}$ , в которой проявляются внеплоскостные деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  связи, позволяющая оценить количество звеньев с различным замещением в бензольном кольце (рис. 10, а).

Полученные смолы анализировали методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии для расчета содержания основных мономерных звеньев. Для этого использовали методику расчета состава терполимера стирола (винилтолуола), дициклопентадиена и индена, полагая, что основной вклад в структуру образующейся смолы вносят именно эти соединения.

Тенденция к образованию чередующихся сополимеров дициклопентадиена со стиролом и инденом должна приводить к тому что, определенные соотношения этих мономеров в исходной смеси будут характеризоваться экстремумами на зависимости кинетических, тепловых и молекулярно-массовых характеристик от состава исходной смеси мономеров (рис. 7, 8).

Из рис. 8 видно, что если изменение содержания в исходной смеси мономеров как стирола, так и индена, приводит к монотонному изменению величин молекулярных масс образующихся терполимеров, то изменение в исходной смеси содержания дицикло-

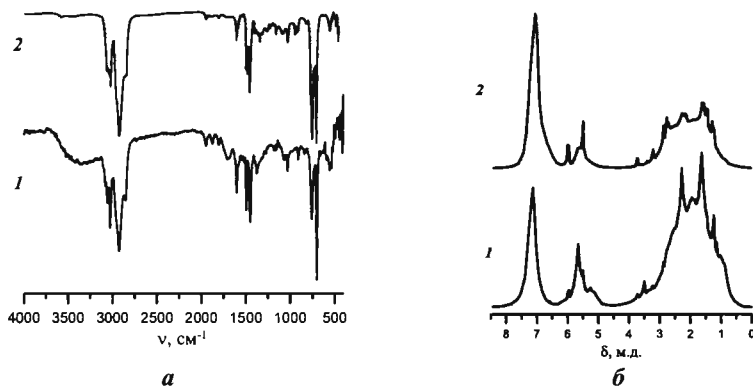


Рис. 10. ИК- (а) и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры (б) олигомерных продуктов: 1 – фракции  $\text{C}_9$ ; 2 – терполимера дициклопентадиен-стирол-инден

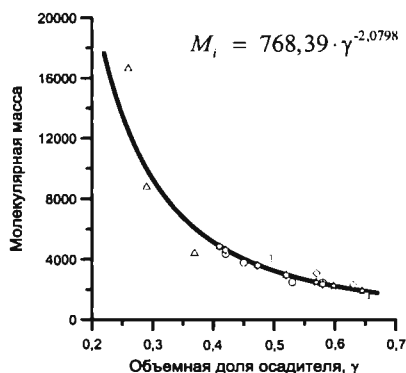


Рис. 11. Зависимость молекулярной массы олигомеров и сополимеров непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза от объемной доли осадителя:  $\square$  – поливинилтолуол;  $\diamond$  – полидициклопентадиен;  $\triangle$  – полиинден; олигомеры фракции  $\text{C}_9$ : экспериментальные ( $\circ$ ) и расчетные ( $\star$ ) данные молекулярной массы;  $\star$  – расчетные данные  $\gamma$

использовать экспресс-метод турбидиметрии для определения молекулярной массы образующихся смол.

В табл. 3 приведены свойства НПС промышленных образцов в сравнении с лабораторными образцами, полученными под действием сравниваемых каталитических систем  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{Et}_2\text{AlCl-TiCl}_4$ .

В состав НПС входят дициклопентадиен, производные стирола и индена. Состав НПС соответствует полученным в сходных условиях модельным терполимерам, обогащенным дициклопентадиеном. Таким образом, управлять свойствами олигомеров, такими как температура плавления, непредельность, цвет и молекулярная масса, можно, используя их зависимость от состава исходного сырья.

Для выявления зависимости молекулярной массы олигомеров, сополимеров и НПС от состава непредельных компонентов в смеси, определяли молекулярные массы (методами вискозиметрии и криоскопии) и анализировали их молекулярно-массовое распределение методом турбидиметрии. По результатам турбидиметрического титрования была построена зависимость молекулярной массы от объемной доли осадителя ( $\gamma$ ) (рис. 11). Проведенная калибровка позволяет

Смола, полученная из фракции С<sub>9</sub> под действием TiCl<sub>4</sub> имеет высокий цвет и большое содержание непредельных связей. Применение каталитической системы Et<sub>2</sub>AlCl–TiCl<sub>4</sub> позволяет получать более светлые НПС, отличающиеся более высокими температурами размягчения и молекулярными массами, а также сниженным содержанием непредельных связей.

Обогащение исходного сырья добавками индивидуальных мономеров (дициклопентадиеном, инденом, винилтолуолом, α-метилстиролом, стиролом) и изменением температурных условий дистилляции фракции С<sub>9</sub> перед процессом олигомеризации (перегонка до 160 °С – сырье, обогащенное стиrolами) отражается на свойствах получаемых олигомеров (табл. 4).

Увеличение относительного содержания стиролов в исходной смеси приводит к снижению цвета полученных НПС, и наоборот, обогащение исходной смеси инденом и/или дициклопентадиеном приводит к получению более темных НПС (табл. 4). Звенья, образованные инденом и дициклопентадиеном, имеют в своем составе напряженные 5-ти членные циклы и непредельные связи, которые легко подвергаются окислению на воздухе, и, как следствие, способствуют увеличению цвета таких смол.

Добавки индена и винилтолуола в исходное сырье повышают температуру размягчения получаемых НПС и их молекулярную массу (инден). Напротив, добавки α-метилстирола приводят к снижению этих параметров. Добавки дициклопентадиена, увеличивающие его содержание в сырье свыше 35 % (в пересчете на мономеры), приводят к образованию малорастворимых, легкоокисляющихся сшитых олигомерных продуктов, обладающих большим цветом.

Полученные олигомеры могут быть использованы в лакокрасочной промышленности, для изготовления термозащищающихся и клеевых композиций.

Из полученных данных следует, что увеличение содержания α-метилстирола в исходной смеси приводит к снижению влагостойкости покрытий из полученных нефтеполимерных смол. Увеличение содержания стиролов в исходной смеси ведет к получению более хрупких покрытий. При постоянном составе исходной смеси мономеров свойства покрытий из НПС изменяются с ростом температуры их получения.

Свойства покрытий зависят также от количества в исходном сырье дициклопентадиена, и это напрямую сказывается на процессы окисления и структурирования пленок, которые наблюдались с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии.

Процессы структурирования и окисления ненасыщенных связей в олигомерах сопровождаются положительным тепловым эффектом, причем на воздухе фиксируются четкие границы процессов сшивки и окисления ненасыщенных связей, в то время как в инертной атмосфере выделяется один экзотермический пик при 120 °С, относящийся к процессу структурирования (рис. 12).

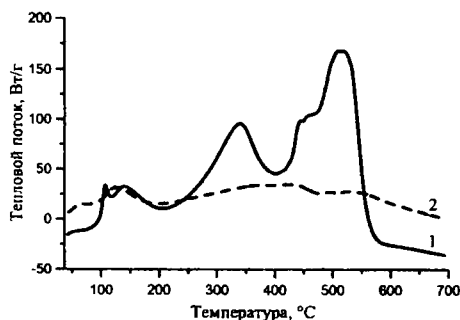
Табл. 3. Свойства нефтеполимерных смол, полученных из фракции С<sub>9</sub>

Наименование показателя	Образцы нефтеполимерных смол		
	ООО «Омск-Полимер», марка В ТУ 2451-024-78780418-2006	Опытная нефтеполимерная смола, полученная под действием	
		TiCl <sub>4</sub>	Et <sub>2</sub> AlCl-TiCl <sub>4</sub>
Внешний вид	Твердое вещество коричневого цвета в кусках	Твердое вещество коричневого цвета в кусках	Твердое вещество желтого цвета в кусках
Среднемассовая молекулярная масса	2100	470	1450
Температура размягчения по КиШ, °С	87	88	80
Иодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	41	49,4	46,1
Цвет 50 %-го раствора в уайт-спирите по йодометрической шкале, мг I <sub>2</sub> /100 мл KI	130	1400	100
Кислотное число, мг КОН/г	0,2	—	0,35
Массовая доля золы, %	0,02	—	0,01
Массовая доля летучих, %	0,5	—	0,5
Растворимость в двойном объеме ксилола и уайт-спирита 1 : 1	полная	полная	полная

Табл. 4. Свойства нефтеполимерных смол в зависимости от состава исходной смеси, полученных под действием Et<sub>2</sub>AlCl-TiCl<sub>4</sub>

Наименование показателя	Добавка к фракции С <sub>9</sub>						Сырье, обогащенное стиролами (90% на непред.)
	—	дициклопентадиен (60% на непред.)	α-метилстирол (20% на непред.)	винилтолуол (50% на непред.)	инден (30% на непред.)	стирол (80% на непред.)	
Среднемассовая молекулярная масса	1450	1480	1100	1900	2270	1300	560
Температура размягчения по КиШ, °С	80	92	90	126	84	65	80
Иодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	46,1	85,7	46	13,4	52	20	12
Цвет 50 %-го раствора в уайт-спирите по йодометрической шкале, мг I <sub>2</sub> /100 мл KI	100	130	80	30	130	20	20
Кислотное число, мг KOH/г	0,35	1,4	1,11	0,18	0,2	0,15	0,15
Растворимость в двойном объеме ксилола и уайт-спирита 1 : 1	полная	частичная	полная	полная	частичная	полная	полная





**Рис. 12.** Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии на воздухе (1) и в токе аргона (2) олигомера из дициклопентадиенсодержащего сырья

деляющую роль при этом играет изменение состава исходного сырья. Варьирование содержания в исходном сырье непредельных компонентов позволит эффективно управлять свойствами получаемых НПС и покрытий на их основе, а также найти новые области их применения и расширить ассортимент продуктов.

## ВЫВОДЫ

1. Проведена оценка реакционной способности мономеров, составляющих основу фракции  $C_9$  жидких продуктов пиролиза, в процессе олигомеризации под действием  $TiCl_4$  и каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$  в растворе (толуол). Установлено, что в обоих случаях активность мономеров снижается в ряду винилтолуол >  $\alpha$ -метилстирол > стирол > дициклопентадиен > инден, что указывает на единый катионный механизм реакции.
2. Установлена корреляция между константой скорости роста цепи, энергиями активации и энтальпиями полимеризации индивидуальных непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза и электронной плотностью  $\beta$ -атома углерода двойной связи, оцениваемой по химическим сдвигам соответствующих протонов в  $^1H$  ЯМР-спектрах, что также подтверждает катионный механизм процесса.
3. Полученные корреляционные уравнения позволяют для широкого ряда винильных мономеров, имеющих электронодонорные заместители при двойной связи, до проведения экспериментальных исследований оценить значения параметров реакционной способности мономеров в реакции полимеризации под действием как  $TiCl_4$ , так и каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$ .
4. Проведена оценка активности мономеров в катионной со- и терполимеризации под действием каталитической системы  $Et_2AlCl-TiCl_4$  в растворе то-

Увеличение в сырье содержания дициклопентадиена свыше 35 % (в пересчете на мономеры) приводит к получению смол, содержащих большее количество двойных связей. Напротив, покрытия на основе нефтеполимерных смол, полученных из фракции  $C_9$ , очищенной дистилляцией (температура выкипания до 160 °С), окисляются значительно медленнее.

Полученные данные показали, что свойства покрытий на основе НПС, синтезированных в различных условиях, изменяются в широких пределах, причем опре-

луола. Тенденция к образованию чередующихся сополимеров дициклопентадиена со стиролом и инденом приводит к образованию со- и терполимеров азеотропного состава, характеризующихся экстремумами на зависимостях кинетических и тепловых характеристик от состава исходной смеси мономеров.

5. Выведена обобщенная зависимость молекулярной массы получаемых смол от объемной доли осадителя при турбидиметрическом титровании. Проведенная калибровка позволяет использовать экспресс-метод турбидиметрии для определения молекулярной массы нефтеполимерных смол.
6. Показано, что при содержании в смеси непредельных компонентов жидких продуктов пиролиза более 35 % дициклопентадиена образуются малорастворимые, легкоокисляющиеся сшитые олигомерные продукты, обладающие большим цветом.

### Основные публикации

**Публикации в изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций:**

1. *Ионова, Е.И.* Тепловые эффекты полимеризации индена / *Е.И. Ионова, А.А. Ляков, В.Г. Бондалетов и др.* // Известия Вузов. Серия Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – Вып. 7. – С.75–78.

2. *Бондалетов, В.Г.* Калориметрическое исследование соолигомеризации дициклопентадиеновой фракции под действием кислот Льюиса / *В.Г. Бондалетов, Л.И. Бондалетова, А.А. Ляков, Е.И. Ионова, и др.* // Нефтепереработка и нефтехимия. – № 12. – 2007. – С. 36–39.

3. *Ионова, Е.И.* Полимеризация дициклопентадиена под действием тетрахлорида титана / *Е.И. Ионова, А.А. Ляков, В.Г. Бондалетов, А.А. Романова.* // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 106–111.

4. *Ляков, А.А.* Закономерности полимеризации и сополимеризации стирола под действием тетрахлорида титана / *А.А. Ляков, Е.И. Ионова, В.Г. Бондалетов.* // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С. 163–167.

5. *Гайдукова, О.С.* Олигомеризация фракции  $C_9$  под действием каталитического комплекса  $TiCl_4 : Al(C_2H_5)_2Cl$  / *О.С. Гайдукова, Е.В. Васильева, Е.И. Ионова и др.* // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316 – № 3. – С. 82–86.

6. *Ионова, Е.И.* Моделирование процесса олигомеризации фракции  $C_9$  пиролиза бензина / *Е.И. Ионова, А.А. Ляков, В.Г. Бондалетов, и др.* // Известия Томского политехнического университета – 2010. – Т. 316 – № 3. – С. 90–96.

7. *Ионова, Е.И.* Сополимеризация дициклопентадиена с инденом под действием тетрахлорида титана / *Е.И. Ионова, А.А. Ляков, В.Г. Бондалетов.* // Ползуновский вестник. – 2010, № 3. – С.151–156.

8. *Ионова, Е.И.* Исследование полимеризации индена под действием тетрахлорида титана / *Е.И. Ионова, А.А. Ляков, В.Г. Бондалетов, и др.* // Кокс и химия. – 2009. – № 11. – С. 34–39.

9. *Ионова, Е.И.* Полимеризация стирола под действием комплексного катализатора на основе  $TiCl_4$  / *Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов.* // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 156–161.

10. *Ляпков, А.А.* Олигомеризация  $\alpha$ -метилстирола под действием катализаторов на основе тетрахлорида титана / *А.А. Ляпков, Е.И. Ионова, В.Г. Бондалетов.* // Известия Томского политехнического университета – 2011. – Т. 318 – № 3. – С. 97–101.

11. *Ионова, Е.И.* Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дициклопентадиена / *Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов.* // Известия Томского политехнического университета – 2011. – Т. 318 – № 3. – С. 101–105.

#### **Научные статьи и материалы конференций:**

12. *Ionova, E.I.* Production of a Wide Range of Hydrocarbon Oligomers on the Basis of Boiler Output of Column K-27 in Plant EP-300 / *K.V. Ermizin, V.G. Bondaletov, L.I. Bondaletova, E.I. Ionova, A.A. Troyan, A.A. Lyapkov, A.A. Manankova, V.N. Manzhai.* // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 82. – No. 12, pp. 2230–2237.

13. *Кузнецов, Н.Н.* Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе  $TiCl_4$  / *Н.Н. Кузнецов, А.А. Ляпков, Е.И. Ионова, В.Г. Бондалетов, А.А. Мананкова.* // Химическая промышленность. – Т. 86. – № 7. – 2009. – С. 367–378.

14. *Ионова, Е.И.* Влияние состава сырья жидких продуктов пиролиза на свойства нефтеполимерных смол / *Е.И. Ионова, А.А. Ляпков.* // Химия и химическая технология: Материалы I Международной Российско-Казахстанской конференции. – Томск. – 2011. – С.281–284.

15. *Ионова, Е.И.* Синтез терполимеров из индивидуальных компонентов жидких продуктов пиролиза / *Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов.* // Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений. Сборник трудов II Международной научно-практической конференции молодых ученых. – Томск. – 2010. – С. 112–113.

16. *Ионова, Е.И.* Терполимеры – аналоги нефтеполимерных смол / *Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов.* // «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций». Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи. – Казань. – 2010. – С.26.

17. *Ляпков, А.А.* Оценка тепловых эффектов в процессе синтеза нефтеполимерных смол / *А.А. Ляпков, Е.И. Ионова, В.Г. Бондалетов, А.В. Евдокимов.* // «Нефтегазопереработка и нефтехимия 2007». Материалы международной научно-практической конференции в рамках VII конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа. – 2007. – С. 192–193.

Подписано к печати 10.01.2012. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».


Печать XEROX. Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1,05.

Заказ 07-12. Тираж 120 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ**, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел/факс: +7 (3822) 56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)







102